

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/054249 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 22/07

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14652

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Dezember 2002 (20.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 62 756.4 20. Dezember 2001 (20.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): WALTER HILLEBRAND GMBH & CO.  
GALVANOTECHNIK [DE/DE]; Westerhaar 56-58,  
58739 Wickede/Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILLEBRAND,  
Ernst, Walter. [DE/DE]; Am Brauk 19, 58739  
Wickede/Ruhr (DE).

(74) Anwälte: KÖNIG, Reimar usw.; Lohengrinstr. 11, 40549  
Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BLACK PASSIVATION METHOD

(54) Bezeichnung: SCHWARZPASSIVIERUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a mixture of substances, a method and a use thereof in the chrome(IV)-free black passivation of zinc alloys. According to said invention, an aqueous acid solution with chrome(III) ions is used and passivation is activated by addition of phosphate ions. Zinc alloys in particular containing nickel, with a nickel proportion of at least 10-12%, are used to form a black chrome layer containing nickel. The phosphate, added as an activator in a low quantity, permits a reaction activation, the removal of nickel ions from the alloy and the homogeneous deposit thereof in the form of black nickel(III) oxide. Nitrate ions and transition metal ions are also used as additional constituents and activators of the chromate bath.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Stoffgemisch, ein Verfahren und eine Stoffverwendung zur Chrom(IV)-freien Schwarzpassivierung von Zink-Legierungen. Hierzu wird eine wässrige saure Lösung mit Chrom(III)-Ionen verwendet und die Passivierung durch Zugabe von Phosphationen aktiviert. Zur Ausbildung einer schwarzen, nickelhaltigen Chromatschicht werden insbesondere nickelhaltige Zinklegierungen mit einem mindestens 10-12%igen Nickelanteil verwendet. Bei diesen Legierungen ermöglicht das als Aktivator in geringer Menge zugegebene Phosphat eine Reaktionsaktivierung, das Herauslösen von Nickel-Ionen aus der Legierung und deren homogene Ablagerung in Form von schwarzem Nickel(III)-oxid. Als weitere Bestandteile und Aktivatoren des Chromatierungsbades finden Nitrationen und Übergangsmetallionen Verwendung.

WO 03/054249 A1

BEST AVAILABLE COPY

### "Schwarzpassivierungsverfahren"

Die Erfindung betrifft ein Stoffgemisch, ein Verfahren und eine Stoffverwen-  
dung zur Schwarzpassivierung von Zink-Legierungen und nimmt die Priorität  
5 der deutschen Patentanmeldung 101 62 756.4 in Anspruch, auf die inhaltlich  
Bezug genommen wird.

Es ist bekannt, die Korrosionsbeständigkeit von metallischen Oberflächen  
beispielsweise aus Zink und dessen Legierungen durch Behandeln mit  
10 chromathaltigen Lösungen zu erhöhen. Je nach Zusammensetzung dieser  
Lösungen entstehen dabei blaue, gelbe, olivfarbene oder schwarze Oberflä-  
chen, die sich sowohl im optischen Eindruck als auch in ihrem Korrosions-  
schutz stark unterscheiden. Bei Zinklegierungen wie Zink/Nickel, Zink/Eisen  
oder Zink/Cobalt lagern sich bei geeigneter Zusammensetzung der Chroma-  
15 tierungslösung Nickel-, Eisen- oder Cobaltoxid als Schwarzpigment in die  
Chromatschicht ein, da das in der Zink-Legierung enthaltene zweite Metall  
an der Metalloberfläche durch die Säureeinwirkung ebenfalls in die ionische  
Form überführt und somit an der Ausbildung der Metalloxid-Schicht beteiligt  
wird.

20 Bei den bekannten Verfahren der Schwarzchromatierung werden erhebliche  
Mengen an Chrom(VI) in die Chromatschicht eingebaut. Der Korrosions-  
schutz von unverletzten Schwarzchromatierungen auf Basis von Chrom(VI)  
beläuft sich dabei auf 50 bis 150 h im Salzsprühtest (PCT/DE97/00800)  
25 gemäß DIN 50021 SS.

Bei dem genannten Korrosionstest wird ein beschichtetes und passiviertes  
Teil bei 35°C und 100% Luftfeuchtigkeit einem 5%igen Natriumchloridnebel  
ausgesetzt. Gemessen wird die Zeit, die benötigt wird, 5 bis 10% der Fläche  
30 zu Weißrost zu oxidieren.

Aufgrund der Giftigkeit und krebserregenden Wirkung von Chrom(VI) wird  
seit Jahren versucht, Korrosionsschutzmittel auf Basis des weniger giftigen  
Chrom(III) zu etablieren. Dabei wurden Verfahren zur Blauchromatierung auf

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Basis von Chrom(III) entwickelt, die jedoch in der Regel mit funktionellen Nachteilen behaftet sind.

Für Blauchromatierungen sind aus der US-Patentschrift 4 263 059 und der  
5 DE 30 38 699 A1 saure chromathaltige Passivierungslösungen bekannt, die aus einer blauen Lösung von dreiwertigem Chrom, einer Säure wie Ameisen-; Essig- oder Propionsäure, Salpeter-, Schwefel-, Salz- oder Fluorwasserstoffsäure sowie Fluoridionen bestehen. Das dreiwertige Chrom wird dabei aus sechswertigem Chrom durch die Zugabe eines Reduktionsmittels  
10 wie etwa einem Aldehyd oder Alkohol, einem Alkalimetallsulfit, -bisulfit, -metabisulfit, -jodid, Wasserstoffperoxid, Schwefeldioxid oder einem Eisen(II)-Salz gebildet. Da die Umsetzung zu Chrom(III) nicht vollständig ist, ist es möglich, daß Chrom(VI) in die Passivierungsschicht eingebaut wird, was insbesondere bei Verwendung solcher Beschichtungen in der Lebensmittelindustrie zu Dermatosen führen kann.  
15

Ferner wird seit längerem versucht, durch einen alternativen Ansatz Blaupassivierungen unter ausschließlicher Verwendung von Chrom(III) herzustellen. Die dazu eingesetzten sauren Chromatierungslösungen enthalten oft  
20 zusätzlich Oxidationsmittel (US-Patentschrift 4 171 231) und weitere Zusätze wie Silikate und/oder andere Metallionen (US-Patentschriften 4 384 902; 4 359 347; 4 367 099), Organophosphorverbindungen (US-Patentschrift 4 539 348) oder Carbonsäuren (US-Patentschrift 4 349 392). Durch den Zusatz von Oxidationsmitteln ist aber wiederum nicht sichergestellt, daß die  
25 erzeugten Schichten tatsächlich frei von Chrom(VI) sind. Weiterhin wird durch das Oxidationsmittel die Abwasserbehandlung durch die pH-Wert-Erhöhung im Sedimentationsbecken beträchtlich erschwert. Die so erzeugten Schichten ergeben zwar dekorative blau- bzw. gelbchromatierte Oberflächen, diese bieten aber nur einen schwachen Korrosionsschutz (maximal 6 h  
30 auf 10% Weißrost) und sind außerdem nicht nachträglich einfärbbar.

Im Bereich der Schwarzchromatierung, die besonders bei Zink-Legierungen von großer Bedeutung ist, ergeben sich besondere Probleme, da Schwarzchromatierungen zwar prinzipiell mit den bekannten Reaktionslösungen für  
35 andere Chromatierungsarten durchgeführt werden können, dabei aber häufig

unbefriedigende Ergebnisse erzielt werden, die sich z.B. in inhomogenen oder fleckigen Überzügen äußern.

5 Die EP 0 479 289 A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem Phosphorsäure und Flußsäure in einem bestimmten Verhältnis zu den Chrom(III)ionen in der Lösung vorliegen und zu einer Passivierungsoberfläche von verbesserter Alkaliresistenz führen.

10 Die DE 38 12 076 A1 beschreibt ein Verfahren zur Blauchromatierung unter Verwendung einer sauren chromathaltigen Passivierungslösung, die nur Chrom(III), aber keine Oxidationsmittel oder starken Komplexbildner enthält. Die verwendete Reaktionslösung enthält außerdem Nitrationen, Fluorid und Salz- oder Salpetersäure zur Einstellung des pH-Wertes. Dabei ist in den Ansätzen stets mindestens ein bestimmtes Anion enthalten, bei dem es sich  
15 um Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid oder Iodid handeln kann. Bei diesem Anion handelt es sich um ein unspezifisches Leition, da das Anion hier beliebig austauschbar ist, in hoher Konzentration beigegeben wird, und keine vorteilhaften Konzentrationsbereiche angegeben werden. Der mit diesem Bad erzielte Korrosionsschutz ist relativ schwach und liegt  
20 bei etwa 44 bis 50 h gemäß DIN 50021. Eine spezielle Anwendung für Schwarzchromatierungen wird nicht beschrieben.

Die US-Patentschrift 5 393 354 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung iridierenden Chromatierungsschicht auf Zink-Nickellegierung mit 8% Nickel-  
25 anteil unter Verwendung von Phosphationen.

Die US 5 407 749 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung einer iridisierenden Chromatierungsschicht auf einer Zink-Nickellegierung, die wenigstens 8% Nickel aufweist. Dabei wird das Werkstück in eine wässrige saure  
30 Lösung getaucht, die im wesentlichen Chrom (III) und eine Phosphorsäure aufweist. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Phosphorsäure auf einen pH-Wert zwischen 1 und 2,5 eingestellt. Beim Passivieren steigt der pH-Wert an, was auf eine Auflösereaktion des Zinks oder Nickels zurückzuführen ist. Dadurch, daß die pH-Wert Einstellung mit Phosphorsäure erfolgt, führt dies

zu einem stetigen Anstieg der Phosphationenkonzentration. Die mit diesem Verfahren erzeugten Passivschichten sind klar bis gelb und iridisierend.

5 Aufgabe der Erfindung ist es somit, ein Stoffgemisch und ein Verfahren zur Schwarzpassivierung bereitzustellen, die die Ausbildung eines Chrom(VI)-freien, homogenen Schutzfilms von hoher Korrosionsresistenz ermöglicht.

10 Diese Aufgabe wird durch das im Hauptanspruch benannte Stoffgemisch und die bevorzugten Ausführungen der Unteransprüche sowie durch das beanspruchte Verfahren und die beanspruchte Verwendung gelöst.

15 Die Erfindung basiert auf der Verwendung einer wäßrigen sauren Lösung zur Schwarzpassivierung, bei der die enthaltenen Chromionen in der dreiwertigen Form vorliegen und die Passivierung durch Zugabe von Phosphationen aktiviert wird auf einer Zink-Nickeloberfläche mit mindestens 10%, vorzugsweise 12% Nickelanteil.

20 Die Chrom(III)-ionen werden zur Ausbildung der Schutzschicht benötigt. Dieser Vorgang ist zeitabhängig und benötigt daher ca. 30 bis 90 sec. Es entsteht ein schwarzes Farbpigment.

25 Es ist davon auszugehen, daß die Phosphorsäure in der Art eines Aktivators wirkt. Ist der Angriff des Aktivators auf die Legierung zu stark, erfolgt eine zu große Bildung des schwarzen Farbpigments. Dies führt zu einem pulverförmigen schwarzen Belag auf der Oberfläche. Eine hohe Phosphorsäurekonzentration verhindert weiterhin die Ausbildung einer homogenen Schutzschicht, d.h. der Korrosionsschutz sinkt. Ist der Angriff zu schwach, bildet sich eine gute Passivschicht jedoch mit zu wenig schwarzem Pigment, die Oberfläche erscheint daher fleckig grau.. Daher muß die Aktivatorkonzentration so gewählt sein, daß ausreichend Farbpigment gebildet wird und keine  
30 fleckige Schicht entsteht, andererseits darf er eine gewisse kritische Konzentration nicht übersteigen, um die Bildung der pulverigen Masse zu verhindern.

Versuche haben nun ergeben, daß bei Schichten über ca. 10 bis 12% Nickelanteil und unter Verwendung geringer Mengen von Phosphat (Aktivator zum Angriff auf die Zink-Nickel-Legierung) diese Bedingungen zur Ausbildung einer schwarzen Passivschicht erreicht werden können.

- 5 Die Chrom(III)-Ionen können erfindungsgemäß in Konzentrationen zwischen 200 mg/l bis hin zur Löslichkeitsgrenze in der Lösung vorliegen. In einer bevorzugten Ausführung sind Chrom(III)-Ionen in einer Konzentration von etwa 3 bis 6 g/l enthalten. Zur Einstellung der Chrom(III)-Konzentration ist
- 10 eine Vielzahl von löslichen Chrom(III)-Salzen geeignet. Ein Beispiel für ein solches Salz ist Kalium-Chromsulfat (Chrom-Alaun),  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ . Alternativ können Chromnitrat, Chromsulfat oder Chromchlorid verwendet werden.
- 15 Die Nitratkonzentration kann zwischen 1,5 und 73 g/l betragen. In einer bevorzugten Ausführung liegt die Nitrationen-Konzentration etwa zwischen 9 und 30 g/l. Als Quelle der Nitrationen können diverse lösliche Nitratsalze wie z.B. Alkalimetallnitratre oder Ammoniumnitrat dienen.
- 20 Der Gehalt an Phosphat liegt vorzugsweise in einem Konzentrationsbereich zwischen 400 und 900 mg/l. Jedoch ist auch ein Konzentrationsbereich von unter 400 mg/l bis hin herunter zu 200 mg/l verwendbar. Im Bereich zwischen 200 bis 600 mg/l werden sehr gute Ergebnisse erzielt, besonders bevorzugt liegt der Gehalt an Phosphor im Bereich von 300 bis 450mg/l. In
- 25 diesem Bereich werden die qualitativ besten Schichten erzielt. Ist die Phosphatkonzentration zu hoch, führt dies wie oben ausgeführt zu einer unbrauchbaren, einen pulvrigen Belag aufweisenden Schicht; ist sie zu niedrig wird die Schicht grau und fleckig dunkel. Als Quelle der Phosphationen kann dabei Phosphorsäure, aber auch ein lösliches Phosphatsalz verwendet
- 30 werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführung werden der Reaktionslösung zur Einstellung der Phosphationen-Konzentration zwischen 0,01 und 5 ml Phosphorsäure (75%)/l zugegeben. Dies entspricht einem Konzentrationsbereich von etwa 15 mg bis 7,5 g Phosphationen/l.

Als unterstützender Aktivator können Übergangsmetallionen aus der Gruppe von Cobalt, Eisen, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Cer oder anderen Lanthanoiden sowie Aluminiumionen verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform sind Cobalt(II)ionen in einer Konzentration von etwa 3,6 g/l enthalten. Dabei stellt Cobaltsulfat,  $\text{Co}(\text{SO}_4) \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , eine geeignete Quelle der Cobalt(II)ionen dar. Alternativ kann Cobaltnitrat, Cobaltsulfat oder Cobaltchlorid verwendet werden.

Für den Ablauf der Reaktion ist eine wässrige saure Lösung mit einem bevorzugten pH-Bereich zwischen 1,8 und 2,3 vorgesehen. Die Einstellung des sauren pH kann mit Salpetersäure, aber auch mit jeder anderen geeigneten Mineralsäure, etwa mit Salzsäure oder Schwefelsäure erfolgen. Dabei kann der exakte pH-Wert mit einem geeigneten Säure/Base-Paar wie etwa Schwefelsäure/Natronlauge eingestellt werden.

Die Passivierungsreaktion als solche läuft unter Standardbedingungen in einem Temperaturbereich von 20 °C bis zum Siedepunkt und bei einer Tauchzeit von 60 bis 180 sec. ab. Bevorzugt erfolgt die Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von 40°C bei einer Tauchzeit von 90 bis 120 sec. Nach der Passivierung wird der behandelte Gegenstand mit Wasser abgespült und getrocknet.

Das vorliegende Passivierungsverfahren und die hierfür verwendete Reaktionslösung ermöglichen eine Chrom(VI)-freie Chromatierung, die einen im Vergleich zu anderen Chrom(III)-Passivierungen sehr hohen Korrosionsschutz ermöglicht. Dieser Korrosionsschutz liegt bei Messungen gemäß des Salzsprühtests nach DIN 50021 SS bei etwa 120 Stunden in Hinblick auf die Bildung von Weißrost. Der behandelte Gegenstand erhält dabei eine homogene, durchgehende schwarze Passivierungsschicht von ansprechender Optik.

Weiterhin bietet das beschriebene Passivierungsverfahren Vorteile im Hinblick auf die Durchführung: Es ist bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen von etwa 40°C durchführbar und erlaubt eine Passivierung in einem Arbeitsschritt, die nicht durch nachträgliche Behandlungen wie etwa durch

Spülungen mit einer Silikatlösung abgeschlossen oder ergänzt werden müssen.

- 5 Weiterhin erlaubt dieses Verfahren im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Blauchromatierungen eine anschließende Beschichtung mit einem Top-Coat, der den Korrosionsschutz, aber auch die Farbgebung weiter verstärkt.

- 10 Im folgenden sollen das Chromatierungsverfahren und die Zusammensetzung der hierzu bereitgestellten Reaktionslösung anhand von Versuchsergebnissen und einem konkreten Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Es wurden zunächst Konzentrate hergestellt. Je 200 ml des Konzentrats wurden mit deionisiertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Diese verdünnte Lösung stellt die eigentliche Reaktionslösung dar.

15

Tabelle 1

Zusammensetzung der Konzentrate (g/l)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ $\times 12 \text{ H}_2\text{O}$	200	400	200	150	250	250	245
$\text{NaNO}_3$	65	65	65	200	20	60	80
$\text{NaF}$	23	40	0	20	20	10	29
$\text{HNO}_3$ (52%)	17	25	17	15	17	5	21
$\text{CoSO}_4$ $\times 6 \text{ H}_2\text{O}$	0	65	65	40	50	20	80



Tabelle 2

5 Konzentrationen in der fertigen Reaktionslösung (g/l):

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$[\text{Cr}^{3+}]$	4,2	8,3	4,2	3,1	5,2	5,2	5,1
$[\text{NO}_3^-]^{(a)}$	11,2	12,0	11,2	30,7	4,7	9,3	13,8
$[\text{F}^-]$	2,1	3,6	0,0	1,8	1,8	0,9	2,6
$[\text{Co}^{2+}]$	0,0	2,9	2,9	1,8	2,2	0,9	3,6

Tabelle 3

10 maximale Konzentrationsbereiche in der Reaktionslösung

Salz	Konzentrationsbereich (Salz)	Konzentrationsbereich (relevantes Ion)
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ x 12 $\text{H}_2\text{O}$	2 g/l bis Löslichkeitsgrenze	200 mg/l bis Löslichkeitsgrenze
$\text{NaNO}_3^{(b)}$	2 g - 100 g/l	1,5 g - 73 g/l
$\text{NaF}$	1 g - 50 g/l	450 mg - 23 g/l
$\text{CoSO}_4$ x 6 $\text{H}_2\text{O}$	16 g/l (bevorzugte Konz.)	3,6 g/l (bevorzugte Konz.)

(a) Nitrat aus  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HNO}_3$

(b) Nitrat aus  $\text{NaNO}_3$  (Verwendung einer anderen Mineralsäure)

15

Wenn nicht anders vermerkt, wurden pro Liter jeweils 0,3 ml Phosphorsäure zugefügt. Dies entspricht einer Phosphatkonzentration von etwa 400 bis 450 mg/l in der Reaktionslösung. Ein ebenfalls bevorzugter Konzentrationsbereich liegt im Bereich von 300 bis 400 mg/l.

20

Tabelle 4: Versuchsergebnisse bei Behandlung von Zink/Nickel-Oberflächen bei unterschiedlichen pH-Werten und Tauchzeiten. Die Reaktionstemperatur betrug jeweils 40°C.

Tabelle 4

5

Konzentrat	pH	Tauchzeit (sec)	Ergebnis
I	2,2	60	dunkel, fleckig schwarz
	2,2	90	dunkel, fast schwarz, etwas irisierend
II	1,9	60	dunkel, fast schwarz, etwas irisierend
	2,2	90	fast homogen schwarz, leicht irisierend
III  +0,4 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  +0,5 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  +0,6 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,85	90	grün irisierend
	1,80	120	gelb irisierend, aber dunkel
	2,2	120	fleckig, gelblich
	2,2	150	grün irisierend
	1,8	70	dunkel grün
	1,8	90	schwarz mit dunkelblauen Flecken
	1,8	120	schwarz mit dunkelblauen Flecken
	1,8	140	fast schwarz, leicht irisierend
	2,2	90	dunkel blau, fleckig schwarz
	2,2	120	fast schwarz, leicht irisierend
IV  +0,6 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  +0,9 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,2	120	leicht dunkel
	1,9	180	dunkle Flecken, sonst hell
	1,8	120	dunkle Flecken, sonst hell
VI	2,2	120	dunkle Flecken, sonst hell
	1,8	120	fast schwarz, leicht irisierend
VII	1,8	60	dunkel, leicht fleckig, irisierend
		90	fast schwarz, leicht irisierend

Ein Beispiel für eine vorteilhafte Zusammensetzung der Reaktionslösung ist in den Tabellen 1 bis 2 für Ansatz IV beschrieben. Dazu wird zunächst ein Konzentrat aus den in Tabelle 1 angegebenen Mengen der Einzelkomponenten hergestellt. 200 ml dieses Konzentrats werden mit deionisiertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Dann werden 0,3 ml Phosphorsäure (75%) als Aktivator zugegeben (entsprechend ca. 400 bis 450 mg Phosphat/l). Mit

10

- 10 -

5 Schwefelsäure/Natronlauge wird ein pH-Wert von 2,2 eingestellt. Der zu behandelnde Gegenstand aus Zink-Nickel wird dann bei einer Reaktionstemperatur von 40°C für 120 sec in das Chromatierungsbad getaucht. Danach wird der Gegenstand mit Wasser abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Die erhaltene Passivierungsschicht ist fast schwarz und leicht irisierend und weist einen Korrosionsschutz von 120 h gegenüber der Bildung von Weißrost auf. Durch anschließendes Auftragen eines Top-Coats erhält der Gegenstand eine tief schwarze und glänzende Oberfläche.

10

Patentansprüche:

1. Stoffgemisch zur Schwarzpassivierung von Zink-Nickel-Legierung mit  
5 mindestens 10% Nickelanteil auf Basis einer wäßrigen sauren, Chrom(III)-Ionen enthaltenden Lösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Passivierung durch Zugabe von Phosphationen aktiviert wird.
2. Stoffgemisch nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es  
10 wenigstens einen Stoff ausgewählt aus der folgenden Gruppe mit den angegebenen Konzentrationen aufweist:
  - Chrom (III) -Ionen, wobei die Konzentration der gelösten Chrom(III)-Ionen etwa in einem Bereich von 200 mg/l bis zur Löslichkeitsgrenze, vorzugsweise 3 bis 6 g/l liegt
  - 15 - Nitrationen, wobei die Konzentration zwischen 1,5 bis 73 g/l, vorzugsweise zwischen 9 bis 30 g/l liegt
  - Fluoridionen, wobei die Konzentration zwischen etwa 450 mg bis 23 g/l, vorzugsweise 900 mg bis 2,6 g/l liegt
- 20 3. Stoffgemisch nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Phosphationen in einem Konzentrationsbereich von 200 bis 900mg/l aufweist.
4. Stoffgemisch nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
25 es vor der Passivierungsreaktion Phosphationen in einem Konzentrationsbereich von 400 bis 900 mg/l aufweist.
5. Stoffgemisch nach Anspruch 4, **gekennzeichnet durch** eine Phosphationenkonzentration zwischen 200 und 600 mg/l, vorzugsweise 300 bis  
30 400mg/l.
6. Stoffgemisch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Metallionen aus der Gruppe von Cobalt, Eisen, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Cer, einem anderen Lanthanoid oder Aluminium als zusätzliche Aktivatoren aufweist.  
35

7. Stoffgemisch nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Cobalt(II)ionen in einer Konzentration von etwa 3,6 g/l enthält.
- 5 8. Stoffgemisch nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen pH-Wert von 1,8 bis 2,3 aufweist.
9. Verfahren zur Schwarzpassivierung, **gekennzeichnet durch** die Herstellung einer Reaktionslösung mit Chrom(III)-Ionen, Eintauchen des zu behandelnden Gegenstandes in die Reaktionslösung oder Aufbringen der Reaktionslösung auf den zu behandelnden Gegenstand, Aktivierung der Passivierung mit Phosphationen, anschließendes Spülen des passivierten Gegenstandes mit Wasser und abschließendes Trocknen.
- 10 10. Verfahren zur Schwarzpassivierung nach Anspruch 9, **gekennzeichnet durch** eine Reaktionstemperatur von 40° bis 50°C.
11. Verfahren zur Schwarzpassivierung nach den Ansprüchen 9 oder 10, **gekennzeichnet durch** eine Tauchzeit von 60 bis 90 sec.
- 20 12. Verfahren zur Schwarzpassivierung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **gekennzeichnet durch** eine anschließende Behandlung des passivierten Gegenstandes mit einem Top-Coat.
- 25 13. Verwendung von Phosphat zur Aktivierung von Passivierungsreaktionen bei Reaktionslösungen, die Chrom(III)-Ionen enthalten, zur Herstellung einer schwarzen Passivschicht.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/14652

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C22/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 407 749 A (BISHOP CRAIG V) 18 April 1995 (1995-04-18) cited in the application column 7, line 27-35; claims 1,3,5,6; example 1 ---	1-5,8-13
X	US 5 393 354 A (BISHOP CRAIG V) 28 February 1995 (1995-02-28) cited in the application column 7, line 25-34; claims 9,11,13,14; example 1 ---	1-5,8-13
X	EP 0 479 289 A (NIHON PARKERIZING ;NIPPON STEEL CORP (JP)) 8 April 1992 (1992-04-08) cited in the application page 7, line 48-51; claim 1 page 5, line 41,42 ---	1,6,8,9, 12,13

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2003

Date of mailing of the international search report

05/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Teppo, K-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14652

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 391 442 A (HENKEL CORP) 10 October 1990 (1990-10-10) page 5, line 23-28; claim 1 page 7, line 15-20 ---	1,8,9, 12,13
X	US 5 366 567 A (OGINO TAKAO ET AL) 22 November 1994 (1994-11-22) column 7, line 40-45; claim 9 column 6, line 5-20 ---	1,8,9, 12,13
X	US 5 141 575 A (YOSHITAKE NORIAKI ET AL) 25 August 1992 (1992-08-25) column 8, line 30-37; claim 1 column 6, line 42-57 column 9, line 20-27 column 5, line 39-41 -----	1,8,9, 12,13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5407749	A	18-04-1995	US 5393354 A	28-02-1995
US 5393354	A	28-02-1995	US 5407749 A	18-04-1995
EP 0479289	A	08-04-1992	JP 4143284 A	18-05-1992
			JP 6096778 B	30-11-1994
			DE 69116970 D1	21-03-1996
			DE 69116970 T2	20-06-1996
			EP 0479289 A1	08-04-1992
			ES 2082903 T3	01-04-1996
			KR 180735 B1	18-02-1999
			US 5230750 A	27-07-1993
EP 0391442	A	10-10-1990	JP 2014769 C	02-02-1996
			JP 2267277 A	01-11-1990
			JP 7053911 B	07-06-1995
			AT 95575 T	15-10-1993
			DE 69003716 D1	11-11-1993
			DE 69003716 T2	17-02-1994
			DK 391442 T3	20-12-1993
			EP 0391442 A1	10-10-1990
			ES 2045616 T3	16-01-1994
			KR 9307389 B1	09-08-1993
			NZ 233236 A	26-05-1992
			ZA 9002660 A	30-01-1991
US 5366567	A	22-11-1994	JP 2628782 B2	09-07-1997
			JP 4147981 A	21-05-1992
			AU 8720091 A	28-04-1992
			DE 69106385 D1	09-02-1995
			DE 69106385 T2	27-07-1995
			EP 0553164 A1	04-08-1993
			KR 215591 B1	16-08-1999
			WO 9206225 A1	16-04-1992
US 5141575	A	25-08-1992	JP 2268178 A	01-11-1990
			JP 2879344 B2	05-04-1999
			AU 635011 B2	11-03-1993
			AU 5315590 A	25-10-1990
			BR 9001625 A	07-05-1991
			CA 2014010 A1	07-10-1990



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14652

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C22/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 407 749 A (BISHOP CRAIG V) 18. April 1995 (1995-04-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7, Zeile 27-35; Ansprüche 1,3,5,6; Beispiel 1	1-5,8-13
X	US 5 393 354 A (BISHOP CRAIG V) 28. Februar 1995 (1995-02-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7, Zeile 25-34; Ansprüche 9,11,13,14; Beispiel 1	1-5,8-13
X	EP 0 479 289 A (NIHON PARKERIZING ;NIPPON STEEL CORP (JP)) 8. April 1992 (1992-04-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 48-51; Anspruch 1 Seite 5, Zeile 41,42	1,6,8,9, 12,13
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelohnt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*I\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Teppo, K-M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14652

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 391 442 A (HENKEL CORP) 10. Oktober 1990 (1990-10-10) Seite 5, Zeile 23-28; Anspruch 1 Seite 7, Zeile 15-20 -----	1,8,9, 12,13
X	US 5 366 567 A (OGINO TAKAO ET AL) 22. November 1994 (1994-11-22) Spalte 7, Zeile 40-45; Anspruch 9 Spalte 6, Zeile 5-20 -----	1,8,9, 12,13
X	US 5 141 575 A (YOSHITAKE NORIAKI ET AL) 25. August 1992 (1992-08-25) Spalte 8, Zeile 30-37; Anspruch 1 Spalte 6, Zeile 42-57 Spalte 9, Zeile 20-27 Spalte 5, Zeile 39-41 -----	1,8,9, 12,13

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14652

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5407749	A	18-04-1995	US 5393354 A	28-02-1995
US 5393354	A	28-02-1995	US 5407749 A	18-04-1995
EP 0479289	A	08-04-1992	JP 4143284 A	18-05-1992
			JP 6096778 B	30-11-1994
			DE 69116970 D1	21-03-1996
			DE 69116970 T2	20-06-1996
			EP 0479289 A1	08-04-1992
			ES 2082903 T3	01-04-1996
			KR 180735 B1	18-02-1999
			US 5230750 A	27-07-1993
EP 0391442	A	10-10-1990	JP 2014769 C	02-02-1996
			JP 2267277 A	01-11-1990
			JP 7053911 B	07-06-1995
			AT 95575 T	15-10-1993
			DE 69003716 D1	11-11-1993
			DE 69003716 T2	17-02-1994
			DK 391442 T3	20-12-1993
			EP 0391442 A1	10-10-1990
			ES 2045616 T3	16-01-1994
			KR 9307389 B1	09-08-1993
			NZ 233236 A	26-05-1992
			ZA 9002660 A	30-01-1991
US 5366567	A	22-11-1994	JP 2628782 B2	09-07-1997
			JP 4147981 A	21-05-1992
			AU 8720091 A	28-04-1992
			DE 69106385 D1	09-02-1995
			DE 69106385 T2	27-07-1995
			EP 0553164 A1	04-08-1993
			KR 215591 B1	16-08-1999
			WO 9206225 A1	16-04-1992
US 5141575	A	25-08-1992	JP 2268178 A	01-11-1990
			JP 2879344 B2	05-04-1999
			AU 635011 B2	11-03-1993
			AU 5315590 A	25-10-1990
			BR 9001625 A	07-05-1991
			CA 2014010 A1	07-10-1990

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)